

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-101896

(43)公開日 平成10年(1998)4月21日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 55/02
C 0 8 K 3/00
5/521
// (C 0 8 L 55/02
33: 08)

識別記号

F I
C 0 8 L 55/02
C 0 8 K 3/00
5/521

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-258990

(22)出願日 平成8年(1996)9月30日

(71)出願人 000190116
信越ポリマー株式会社
東京都中央区日本橋本町4丁目3番5号
(72)発明者 須田 信光
埼玉県大宮市吉野町1丁目406番地1 信
越ポリマー株式会社東京工場内
(72)発明者 塚越 祐介
埼玉県大宮市吉野町1丁目406番地1 信
越ポリマー株式会社東京工場内
(72)発明者 児玉 安基
埼玉県大宮市吉野町1丁目406番地1 信
越ポリマー株式会社東京工場内
(74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54)【発明の名称】 アクリロニトリル-ブタジエンスチレン系樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】本発明の課題は、顔料を含有するABS系樹脂組成物のカレンダーロールからの剥離性を改善する遮光性シート製造用ABS系樹脂組成物及びABS系樹脂の有する特性を保有する実用性の優れたシートを提供する。

【解決手段】ABS系樹脂に、該樹脂100重量部当たり0.1〜5重量部の(メタ)アクリル酸系樹脂及び／又は燐酸エステル系金属塩類と有機燐酸エステル類から選択される少なくとも一種及び所望遮光性を付与する有効量の着色用顔料を含有させて成るカレンダー加工用アクリロニトリル-ブタジエンスチレン系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン系樹脂に、該樹脂100重量部当たり、0.1～5重量部の(メタ)アクリル酸系樹脂及び/又は磷酸エステル系金属塩類と有機磷酸エステル類から選択される少なくとも一種の及び遮光性を付与する有効量の着色用顔料を含有させることを特徴とするカレンダー加工用アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン系樹脂組成物。

【請求項2】 着色用顔料が、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン系樹脂100重量部当たり、0.5～20重量部のカーボンブラックである請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】 着色用顔料が、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン系樹脂100重量部当たり、2～30重量部のカーボン以外の無機顔料及びカーボンブラック0～0.5重量部より構成される請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1に記載の樹脂組成物をカレンダー加工により30%以下の全光線透過率を有する0.1mm以上の厚さに形成して成るカラーシート。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、光透過性を抑制したシート成形用アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン系樹脂(以下、ABS系樹脂と略記する)組成物に関し、特に、カレンダー加工により光透過性を抑制したシートを製造するのに好適なABS系樹脂組成物及びそれをカレンダー加工して得られる実用的カラーシートに関する。

【0002】

【従来の技術】 ABS系樹脂は、優れた機械的特性及び電気的性質を有し、耐薬品性、インク密着性及び接着性に優れているので、ICなどの精密電子部品用導電トレイや導電キャリアテープ、各種プラスチックや金属のラミネート及び機能付加のためのコーティングによって家具、家電、建築材料あるいは自動車部品等の各種分野で広く利用されている。しかし、ABS系樹脂は、本質的に金属ロールからの剥離性が悪く、特に顔料を含むときは、金属ロールからの剥離性が一層悪くなり、そのロールからの剥離張力の不足に関連して、引き取られるシートにエアマークが発生し易く、また、色むらやシートの厚みの不均一化がもたらされるので、ABS系樹脂の各種カラーシートを生産性の優れたカレンダー法により効率よく製造することは実質的に困難であった。そのため、従来から、ABS系樹脂のカラーシートは、もっぱら生産性の悪い押出し成形法又は射出成形法で製造されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記のようなABS系樹脂シート製造の実情に鑑み、本発明者らは、本来優れた

た物性ないし性能を有するABS系樹脂カラーシートをカレンダー加工で製造する方法を開発すべく、特に、金属ロールであるカレンダーロール表面からの剥離性の改善に着目して多くの試作実験を重ねた。従って、本発明の課題は、カレンダー加工により平滑性の優れたABS系樹脂のカラーシートをロールからスムーズに引き出す製造方法を開発することにある。また、本発明の他の課題は、ABS系樹脂の優れた特性を損なうことなく、色むらのない全光線透過率の抑制されたカラーシートを工業的に有利に製造し得るABS系樹脂組成物を提供することにある。本発明のその他の課題ないし特徴は、以下の記載から一層明らかとなるであろう。

【0004】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、特に、前記特許請求の範囲の請求項1に記載の構成要件を要旨とするものである。しかして、本発明は、全光線透過率を抑制するために添加されるが、カレンダーロール剥離性を悪くするカーボンブラックやその他の着色用無機質顔料を含むABS樹脂組成物の加熱されたカレンダーロールからの剥離性を向上させる改善手段として、ABS系樹脂にアクリル酸系樹脂の特定範囲量、又は磷酸エステル系金属塩類及び有機磷酸エステル類から選択される少なくとも一種の磷酸エステル化合物類の特定範囲量、あるいはそれら両成分を組合せて配合することが特徴的である。

【0005】 全光線透過率を抑制する着色用顔料としては、カーボンブラックやその他の無機質着色用顔料が、所望着色トーンに応じて選択使用されるが、黒色シート製造用としては、通常、カーボンブラックが単独使用される。その場合には、得られるシートの適用対象あるいは所望遮光性に応じて、ABS系樹脂100重量部当たり0.5～20重量部の範囲内の量が選択配合される。また、非黒色シート形成用着色顔料が配合される場合には、所望着色トーンと遮光度によりABS系樹脂100重量部当たり、2～30重量部の範囲内の添加量が使用される。その場合、全光線透過率抑制制度に応じて、0.5重量部以下程度の少量のカーボンブラックを併用することができる。

【0006】 本発明の組成物に係るABS系樹脂は、単量体成分として、アクリロニトリル、ブタジエン及びスチレンを含有する三元共重合体であって、基本的には、ブタジエン単独又はスチレン、アクリロニトリルと共に共重合したゴム(スチレン・ブタジエンゴム)とスチレン・アクリロニトリル共重合体との混合物によって構成される。その一般的な製造は、ポリマーブレンド法(単なる混合法とラテックス混合法)とグラフト法(乳化重合法、塊状重合法及び塊状懸濁重合法)が代表的である。本発明のABS樹脂は、本質的にアクリロニトリルとブタジエンとスチレン単量体成分で構成されるが、透明性の向上あるいは耐熱性を向上させるためにメタクリ

ル酸メチルエステルや α -メチルスチレンなど、目的に応じて他の単量体成分の適量を含有させることもできる。

【0007】本発明の組成物に用いられるABS系樹脂は、主要構成単量体成分としてアクリロニトリル、ブタジエン及びスチレンが、それぞれ10～30：5～40：45～70の重量範囲割合で含有されるものが好ましく用いられ、また、それら三元共重合体樹脂のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー法により算出される平均分子量は、数平均値(Mn)が $4.0 \times 10^4 \sim 9.0 \times 10^4$ の範囲、重量平均値(Mw)が $9.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5$ の範囲で、分子量分布(Mw/Mn)が1.7～5.0の範囲のものが好ましく用いられる。そのようなABS系樹脂として例えば、住化エイビーエス・ラテックス社製の商品名K-2540を代表的に挙げることができる。

【0008】また、本発明の組成物に含有させるアクリル酸系樹脂は、「塩化ビニル樹脂製食品容器包装等に関する自主規制基準」に記載されているアクリル酸及びメタクリル酸系ポリマーが用いられる。これには、例えば、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸・メタクリル酸コポリマー、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルのコポリマー、アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルと下記モノマーの1種又はそれ以上とのコポリマーが挙げられる。このモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸グリシジル、アクリロニトリル、塩化ビニル、ブタジエン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、イタコン酸、イタコン酸ジブチルエステル、スチレン、メタクリル酸、 α -メチルスチレン及びシクロヘキシルマレイミドなどが例示される。容易に入手できる代表的な樹脂類として、例えば、三菱レイヨン社から製造、販売されているアクリル酸系樹脂(商品名：L-1000、重量平均分子量Mw= $2.0 \times 10^5 \sim 4.0 \times 10^5$)が挙げられる。

【0009】本発明の組成物においては、上記(メタ)アクリル酸系樹脂は、前記のABS系樹脂に対し、該ABS系樹脂100重量部当たり0.1～5重量部の範囲割合量が添加配合される。着色顔料としてカーボンブラック単独が使用される場合には(メタ)アクリル酸系樹脂の使用量が、0.1重量部未満では、加熱されたカレンダーロールにおける剥離性の改善、すなわち添加効果が得られず、また、カレンダー加工における引取工程において極度に延伸されるシートに厚みむらを生ずるので、不適切である。また、添加使用量が5重量部を超えると、シートの表面平滑性が低下するので好ましくない。着色顔料として、カーボンブラック以外の着色用無機質顔料を用いる場合には(メタ)アクリル酸系樹脂は、その着色顔料の添加量に関連して、ABS樹脂100重量部当たり、0.5～5重量部の範囲が好ましく用いられる。添加量が0.5重量部未満では、カレンダー

ロールからの剥離性が不十分であり、シートの厚み分布も悪くなるので添加効果が得られない。

【0010】更に、本発明の組成物には、(メタ)アクリル酸系樹脂と組合せて磷酸エステル系金属塩類と有機磷酸エステル類から選択される磷酸エステル化合物類が使用される。磷酸エステル系金属塩類は、酸性磷酸エステルの金属塩類であって、例えば、酸性磷酸のモノアルキルエステルの金属塩類やジアルキルエステルの金属塩類等が包含される。それらの塩を形成する金属類としては、例えば、カルシウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛等が挙げられる。代表的具体例は、堺化学工業社が製造、販売している商品名：LBT-1830(ジメチルステアリン酸ホスファイト)である。また、有機磷酸エステルとしては、例えば、ノニルフェニルポリオキシエチレン類が包含され、実用的に望ましい有機磷酸エステル類としては、例えば、昭島化学工業社製の商品名：NO.1737(トリデシルポリオキシエチレン)が代表的に挙げられる。

【0011】これらの磷酸エステル類は、前記化合物群から選択される少なくとも一種が、ABS樹脂100重量部当たり0.1～5重量部の範囲で使用され、(メタ)アクリル酸系樹脂と組合せて使用される場合にも、その合計量が上記範囲を逸脱することは好ましくない。着色顔料としてカーボンブラック単独を使用する黒色シートの場合には、0.1重量部未満では、カレンダーロール剥離性が改善されず、また、添加量が5重量部を超えるとシートの表面平滑性が低下する。着色顔料として、カーボンブラック以外の着色用無機質顔料を使用する場合には、0.5重量部未満では、カレンダーのロール剥離性が不十分となり、シートの厚み分布も悪くなるので添加効果が得られず、また、添加量が5重量部を超えると表面平滑性が低下するので、カーボンブラック以外の着色用無機質顔料が用いられる場合には、ABS樹脂100重量部当たり、0.5～5重量部の範囲量用いられる。0.5重量部未満では、カレンダーのロール剥離性が不十分であり、得られるシートの厚み分布も悪くなる。

【0012】アクリル酸系樹脂と磷酸エステル化合物類は、ABS系樹脂に対して、それぞれ組合せて使用してもよいし、いずれか一方のみを添加使用することもできる。また、磷酸エステル化合物類は、一種類のみを単独使用してもよいし、二種以上を組合せて使用することもできるが、それらの合計量が上記範囲量を逸脱することは回避すべきである。

【0013】本発明のABS系樹脂組成物に用いられる顔料は、黒色顔料としてのカーボンブラック及びその他のカラー顔料であって、それらのカラー顔料は、通常、プラスチック素材の着色用顔料として知られた顔料類が包含され、例えば、アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ系顔料、メタルコンプレックスアゾ顔料、フタ

ロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、ヘリノン系顔料、アンスラキノ系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ペリレン系顔料等の有機着色顔料；赤色酸化鉄、黄色酸化鉄、チタンイエロー、酸化クロム、コバルトブルー、チタン白、カドミイエロー、カドミレッド、群青、クレール、タルク、紺青、黄鉛、クロムバーミリオン、ジンククロロメート、アルミナ白、沈降性硫酸バリウム、炭酸カルシウム、アルミ粉、真鍮粉、マイカ等の無機顔料が例示される。

【0014】また、本発明の組成物には、着色を目的としない通常知られた無機顔料、例えば、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化チタン-硫酸カルシウム混合物等の白色顔料；炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、珪酸アルミニウム、クレール、カオリン、ベントナイト、マイカ、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム（タルク）、シリカ、珪藻土、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の充填材；あるいはアルミニウム、鉄、真鍮等の金属粉末；等を添加使用することもできる。

【0015】本発明の組成物においては、添加配合される顔料類として、カーボンブラック単独を用いて黒色ABS系樹脂シートを得る場合には、ABS系樹脂100重量部当たり、カーボンブラック0.5～20重量部が使用され、また、着色顔料を用いて非黒色着色シートを得る場合には、カーボンブラック以外の無機顔料として、ABS系樹脂100重量部当たり2～30重量部添加するように使いわけることが望ましい。このカーボンブラック以外の着色顔料を使用する場合には、それら使

評価項目：

カレンダーロール剥離性： 良好・・・○，剥離性悪く安定製造が困難・・・×

シート平滑性： シート幅方向の厚みの最大値と最小値の差が
7%以下・・・○，7%以上・・・×

シート表面性： シートにフローマークや脱気がなく表面性良好・・・○
シートにフローマークや脱気があり表面性劣る・・・×

色むらの有無： シートのすべての部分においても同一色調・・・無し
シートに部分的色調の違いがある・・・有り

全光線透過率： JIS-K7105による
シートの全光線透過率30%以下・・・○
シートの全光線透過率30%超過・・・×

【0019】

※ ※【表1】

*用顔料の種類と配合量によっては、光線透過率を下げるためにカーボンブラックを0.5重量部以下程度の少量を加えることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】次に、具体例により、本発明を更に詳細に説明する。なお、具体例中の%及び部数は、特に、記載がない限り重量による。

【実施例】

実施例 1～14及び比較例1～11

10 使用した樹脂その他の物質類：

ABS系樹脂・・・住友エイビーエス・ラテックス社製のK-2540

アクリル系樹脂・・・三菱レイヨン社製のL-1000

燐酸エステル系金属塩・・・堺化学工業社製のLBT-1830

有機燐酸エステル・・・昭島化学工業社製のNO.1737

20 【0017】上記材料を用いて、下掲表1と表2に示す各種組成物をヘンシェルミキサーで均一に混合調製し、得られた組成物を逆L字型4本ロールのカレンダー加工機を用いて、ロール温度210℃で、厚さ0.1mm、幅1,000mmのシートに加工した。この時のロール剥離性、得られたシートの平滑性、シートの表面性、色調むらの有無及び全光線透過率について、下掲評価項目に記載の方法により観察及び測定して評価した。それらの評価をABS系樹脂組成物の内容と共に、表1及び表2に併記した。

【0018】

		実施例													
		黒色シート							黒色以外のカラーシート						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	(重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	ABS樹脂 L-1000 LBT-1830 NO.1737 カネガタ 酸化チタン 群青 コンクリート ベンゾ アゾレキッド	2	3	3	0.5	2	2	1.5	3	4	4	0.5	3	2	2.5
評価結果	ロール剥離性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	シート平滑性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	シート表面性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	色ムラの有無	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	シート光線透過率	0	0	0	0	0	0	0	24	8	0.5	24	24	24	24
	シート色調	黒	黒	黒	黒	黒	黒	黒	白	灰	茶	白	白	白	白

比較例											
黒色シート						黒色以外のカラーシート					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	評価結果
0.1	10	2	2	2	2	2	0.5	10	1	5	
	1										
		0.5									
		0.1	30	1.5	0.5	40	0.05	0.05	0.05	8	
2	2			3			4	4	5	5	
							6	6			
									0.5	0.5	
											○
											○
											×
											○
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し
											無し

【0021】

【発明の効果】本発明のカレンダー加工用ABS系樹脂組成物は、カレンダー法によるシート成形に際し、ロール離れが良く、また、ABS系樹脂の本来有する優れた特性が損なわれず、しかもシートの表面性及び平滑性に
40 優れ、色むらがなく遮光性の黒色その他の着色シートが*

*高い生産性で得られる。また、得られたシートは、インク密着性及び接着性にも優れ、ICなどの精密電子部品用導電トレイやキャリアテープとして、あるいは各種プラスチックや金属のラミネート及び機能付加のためのコーティングにより、家具、家電、建築材料や自動車部品等の広範囲の用途に適用することができる。

DERWENT-ACC-NO: 1998-292283**DERWENT-WEEK:** 200057*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Acrylonitrile-butadiene-styrene
resin composition contains (meth)
acrylic! resin(s) and/or
phosphoric acid ester salt(s) and
phosphoric acid ester(s) and
pigments

INVENTOR: KODAMA Y; SUDA N ; TSUKAGOSHI Y**PATENT-ASSIGNEE:** SHINETSU POLYMER KK[SHPL]**PRIORITY-DATA:** 1996JP-258990 (September 30, 1996)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 10101896 A	April 21, 1998	JA
JP 3105171 B2	October 30, 2000	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 10101896A	N/A	1996JP- 258990	September 30, 1996
JP 3105171B2	Previous Publ	1996JP- 258990	September 30, 1996

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C08K3/00 20060101
CIPS	C08J5/18 20060101
CIPS	C08K3/04 20060101
CIPS	C08K3/32 20060101
CIPS	C08K5/521 20060101
CIPS	C08L55/02 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10101896 A

BASIC-ABSTRACT:

Acrylonitrile-butadiene-styrene resin composition (I) comprising (A), (B) and (C) is new. (A) is acrylonitrile-butadiene-styrene resin, 100 pts wt; (B) is (meth)acrylic acid resin(s) (B1) and/or cpd (s). (B2) selected from phosphoric acid ester salt (s) and phosphoric acid ester(s), 0.1-5 pts wt; (C) is pigment(s) to colour (I), enough to shield light.

USE - (I) is used for preparation of coloured sheet (s) with 0.1 mm or more thickness and light transmittance 30 % or less by calendering (claimed); more concretely, (I) is used as material of plastic compsn(s)., conductive trays or carrier tapes for precise electronic parts, metal laminate(s) or coating material having specific function(s). The plastic compsn(s)., the metal laminate(s) and the coating material(s) are used for preparation of furnitures, domestic

appliance materials, building materials or automotive parts etc.

ADVANTAGE - (I) shows good mouldability in calendering. Sheet(s) of (I) is/are homogeneously coloured, has good smoothness and surface properties, good adhesion with printing ink(s) and adhesive properties.

TITLE-TERMS: ACRYLONITRILE BUTADIENE STYRENE
RESIN COMPOSITION CONTAIN METHO
POLYACRYLIC PHOSPHORIC ACID ESTER
SALT PIGMENT

DERWENT-CLASS: A13 A85 E11 G02 L03

CPI-CODES: A04-C03; A04-F01; A08-E01; A08-M01A; E05-G09C; G02-A02C4; G02-A02D1; G02-A02D4; G02-A03A; G02-A03D; L03-D05A;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code B415 B701 B713
B720 B815 B831 M210 M211 M212
M213 M214 M215 M216 M220 M221
M222 M223 M224 M225 M226 M231
M232 M233 M272 M281 M282 M283
M320 M411 M510 M520 M530 M540
M620 M781 Q130 Q332 Q454 Markush
Compounds 9826W2501

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1]
018 ; H0033 H0011;
G0475 G0260 G0022 D01
D12 D10 D26 D51 D53
D58 D83 F12 R00817
395; G0828 G0817 D01
D02 D12 D10 D51 D54
D56 D58 D84 R00806
129411; G0102 G0022
D01 D02 D12 D10 D19
D18 D31 D51 D53 D58
D76 D88 R00708 368;
S9999 S1581; S9999
S1650 S1649; P0328;
P1741; P0088; P0191;

Polymer Index [1.2]
018 ; G0282 G0271
G0260 G0022 D01 D12
D10 D26 D51 D53 D58
D60 D83 F36 F35 R00446
1911; G0306 G0271
G0260 G0022 D01 D12
D10 D26 D51 D53 D58
D60 D84 F36 F35 R00460
10151; H0000; H0011*R;
S9999 S1581; S9999
S1650 S1649; P0088;
P0099;

Polymer Index [1.3]
018 ; ND04; Q9999
Q7716 Q7681; K9745*R;
B9999 B5243*R B4740;
N9999 N6940 N6939;
B9999 B3269 B3190;
Q9999 Q7498 Q7330;

Q9999 Q8571 Q8366;
K9552 K9483; K9676*R;
Q9999 Q7829 Q7818;
Q9999 Q7681*R; Q9999
Q9234 Q9212; Q9999
Q9289 Q9212;

Polymer Index [1.4]
018 ; A999 A102 A077;
A999 A771;

Polymer Index [1.5]
018 ; D63 D61*R F53
D00 D01; A999 A544
A486; A999 A771;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1998-090989